PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

62-174737

(43) Date of publication of application: 31.07.1987

(51)Int.CI.

G03C 1/00 G03C 1/76 G03F 7/00 H01L 21/30

(21)Application number: 61-017095

(71)Applicant: NIPPON TELEGR & TELEPH CORP

<NTT>

(22)Date of filing:

29.01.1986

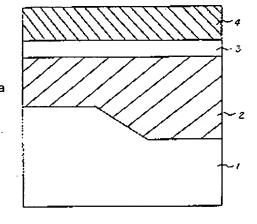
(72)Inventor: IKITSU HIDEO

(54) PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a high-accuracy pattern and to suppress the generation of hillocks, etc., by using a phenol novolak resin as a thin org. high-polymer film thereby suppressing a standing wave effect.

CONSTITUTION: Three-layered resists are formed on a substrate 1 by successively laminating the thin org. high-polymer film 2, a thin intermediate layer film 3 and a thin resist film 4 on the substrate. A UV resist is applied to the thin film 2, an inorg. high polymer to the thin film 3, and a UV resist, electron ray resist, X-ray resist, etc., are applied to the thin film 4. Then the thin film 2 effectively flatten the steps of the substrate and the thin film 4 is uniformly coated. The pattern having excellent dimensional accuracy is thus obtd. regardless of the pressure or absence of the substrate.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭62 - 174737

@Int_Cl_1	識別記号	庁内整理番号		❸公開	昭和62年(198	7)7月31日
G 03 C 1/00 1/76	3 0 1 3 0 2	7267 — 2 H 7267 — 2 H				
G 03 F 7/00 H 01 L 21/30		B-7124-2H Z-7376-5F	審査請求	未請求	発明の数 1	(全4 頁)

卵発明の名称 パタン形成方法

②特 願 昭61-17095

②出 願 昭61(1986)1月29日

60発明者 生津 英夫

厚木市森の里若宮3番1号 日本電信電話株式会社厚木電

気通信研究所内

①出 願 人 日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

②代 理 人 弁理士 澤井 敬史

明 細 看

発明の名称

パタン形成方法

2 特許請求の範囲

加工すべき基板上に有機高分子薄膜を形成し、この後肢有機高分子薄膜上に中間層薄膜を形成しい続いて、紫外線、電子線等で解光したのち現像によりパタン形成されるレジスト薄膜を形成して成る、あるいは肢有機高分子薄膜上に肢中間層薄膜と眩レジスト薄膜を兼ねたレジスト薄膜を形成して成る、所謂多層レジストによるパタン形成方法にないて、上配有機高分子薄膜にフェノールノボラック樹脂を用いることを特徴とするパタン形成方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の属する分野の説明]

本発明は、集被回路を始めとする各種の固体デ バイスの製造においてなされるパタン形成方法に 関する。特に、多層レジストによるパタン形成方 法に関するものである。

(従来の技術の説明)

とれらの問題の解決策として三間あるいは二階 の膜を積層した、所間多層レジストがある。第一 図は多層レジストとして代表的な三層レジストの 標成を示す断面図である。三層レジストは、加下 である。三層レジストは、加降 膜3、上に、有機高分子薄膜2、中間層り 形成される。有機高分子薄膜4を原することでは、 のFPR-800 などの紫外が、中間である。 は31、310x などの無機レジストが、中間ですが、 などの紫外が、中間ですが、中間ですが、 などの紫外が、中間ですが、 などの無機というなどの無機ののなどの がいったが、 の見では、 の見では、 の見では、 の見では、 の見では、 の見では、 の見では、 ののなどのなどのなどのなどのなどの などのなどのなどのなどのなどのなどの などのなどのなどのなどのなどの などのなどのなどのなどのなどの などのなどのなどのなどのない。 には、 の見では、 の見では、 の見では、 ののことでは、 ののでは、 ののでは、

この三層レジストでは、2 4m 程度厚く適布された有機高分子薄膜 2 が基板段差を実効的に平坦化するため、上層のレジスト薄膜 4 は均一に適布出来、そのため基板の有無にかかわらず寸法精度に優れたパターンを形成することが出来る。

形成した場合、有機高分子薄膜が硬度的に弱いため中間層薄膜の内部応力を支えきれず、その結果各薄膜が変形する、割れると言った欠点を生じていた。

また、有機高分子薄膜は中間層薄膜の形成時に 多少なりとも架外光を浴びるため、ジアジド化合物が多少変化する欠点を有していた。

〔発明の目的〕

本発明はこれらの欠点を解決するため、有機高 分子薄膜としてフェノールノボラック樹脂を用い

一方、 基根からの反射光の影響も、反射光を有 被高分子薄膜により吸収させてしまうととにより 除くことが出来る。この場合、有根高分子薄膜は 反射光(もしくは入射光)を吸収する構造、ある いは吸収するための物質を含んでいなければなら ない。そのため、例えば OFFR-800 を有機高分 子薄膜として用いた場合、光を十分吸収するため には120℃以下か240℃以上にペーキングし なければならないといり創限をりけていた。これ は、120℃以下では光をうけて化学変化するジ アジド化合物がまだ存在するためであり、*140* ℃以上ではペースポリマーのクレゾールノポラッ ク樹脂が熱分解して光吸収するよりになるためで ある。との間の温度のペーキングではジアジド化 合物が熱分解するとともにクレソールノポラック 樹脂が変化しないため光吸収の程度は少ない。従 って、定在波効果を抑制するための光吸収という 点で、上配温度範囲での有機高分子薄膜のペーキ ングが必要となるが、110℃以下のペーキング では SiOa などの中間層薄膜をスパッタ法などで

ることを特徴としたもので、定在波効果を抑制して高精度パタンを形成するとともに、上記ヒロック等の発生を抑制し、配線の短絡等の問題をなくすことを目的としたものである。

以下詳細に説明する。

[発明の構成かよび作用の説明]

第二図は、180℃、210℃でペーキングした2 μm 厚さのフェノールノボラック樹脂(a)、m-クレゾールノボラック樹脂(b)、及び OFPR-800(c)の各分光特性である。例えば、g 線(436 nm) の透過率を見てみると、OFPR-800では180℃で27%、m-クレゾールノボラック樹脂では180℃で25%、210℃で20%、一方、フェノールノボラック樹脂では180℃で20%、210℃で1%である。

これより、OFPR-800(ベース・ポリマー はクレゾールノボラック樹脂)とm-クレゾール ノボラック樹脂では210℃でベーキングしても まだ209以上の遊過があることがわかる。また、 p-クレゾールノポラック樹脂を40多混合したm,p-クレゾールノポラック樹脂の分光特性も 調べたが、m-クレゾールノポラック樹脂と殆ど 変らなかった。

一方、フェノールノボラック樹脂ではすでに / 80℃で20%の透過率となってかり、210 ℃では殆ど透過出来なくなっている。このことは、 有機高分子薄膜にフェノールノボラック樹脂を適 用することにより従来の熱処理温度よりも低い温 度で下層をベーキング出来ることを意味する。こ の結果、ヒロックの発生をより少なくすることが 出来るものである。

フェノールノボラック樹脂が加熱により光吸収 しやすい構造になり易い理由は、以下の様に考え られる。

フェノールあるいはクレゾールノボラック樹脂は、フェノールあるいはクレゾールとホルムアルデヒドとの脱水縮合物であり、加熱することにより第3図に示す様に構造が変化していく。

すなわち、アール・ティー・カンレイ(R. T.

ことが出来る・また、メチレン基の酸化の程度は 熱処理時間にも関係する(熱処理時間が長い方が 酸化の程度は大きく、それだけ透過率は減少する) ことから、酸化しやすいフェノールノボラック樹 脂を用いれば熱処理時間の短縮も図れる利点で でくる。一方、この熱処理により架橋反応もかな り起こるため、基板エッチング時の深品やガフ ラズマに対する耐性はクレゾールノボラック ラズマに対するで大きな差はなくなる・ 例えば、OF・ブラズマによるエッチング速度は

フェノールノポラック樹脂 280 A/min クレゾールノポラック樹脂 382A/min

OFPR-800 332A/min

で、逆にフェノールノボラック樹脂の方が架橋が 進むため、ややエッチング耐性が向上する。

以下に実施例によりその適用法を示す。

フェノールノポラック樹脂を s O cp 程度になる 切にエチルセロソルプアセテートに啓解した。 こ れを 0.6 μm 厚の アルミニウムを 積層した 4 イン

Oonley)がジャーナル・オブ・アプライド・ポリマ - サイエンス(J. Appl. Polymer Sci)タ、///7。 (1965) で述べている様に、加熱に基プく酸化 反応は先ずメチレン茜の部分で起とり、カルポニ ル(発色蓋)に変わる。カルポニル蓋はペンセン 環と共役するため、『電子に基ずく吸収帯が長波 長側にずれ、その結果上記の様に可視領域に吸収 が生じる。とのカルポニル器の生成量は、同程度 の加熱条件であればクレゾールノポラック樹脂に 比ペフェノールノポラック樹脂の方が多い。とれ 比赤外分光分析(IR)や核磁気共鳴分析(NMR) で確認出来る。これは、クレゾールノポラック樹 脂のメチレン基が OH, CH。 に囲まれているのに 対し、フェノールノポラック樹脂のメチレン基は OH だけであるため 酸素に攻撃されやすいととに 起因していると考えられる。従って、フェノール ノポラック樹脂を下層の有機高分子薄膜に用いる ことにより、比較的低い、あるいは短い熱処理で 十分な光吸収を行なりことが出来、結果としてヒ ロックが少なく、良好な上層パタン形成を行なう

チウェハ上に2 cc 滴下し、前回転 500 rpm/ssec、 本回転 3000 rpm/30 sec の条件で 2 段階のスピ ンを行ない 2 4m の膜厚に形成した。この後、ォー ブン中で210℃ 30分熱処理を行なった。次に マグオトロンスパッタ法により中間層導膜として の SiOz を 0.25 4m 形成した。条件は、 0.6 4W/ On2 、Ar /×/0-2 Torr である。この上に、レジ スト 游 膜 と して O.FPR - 800 を 1 4m スピン 盤布 し、90℃、5分ホットブレート上で熱処理した。 10:1縮小投影群光袋健を用い、g線により所 望のパタンを OFPR-800 上に露光した後、OHF: プラズマにより 310. を、0. プラズマにより フェノ - ルノポラック樹脂をエッチングし、三層レジス トパタンを形成した。次に、形成した三層レジス トパタンをマスク化 OOI。プラズマにより AIをエ ッチングして短絡のないサブミクロン配線パタン を得た。

(発明の効果)

以上説明した様に、三階レジストの下層有機高分子神膜にフェノールノボラック樹脂を用いると

特開昭62-174737(4)

とにより、移光時に必要な吸収率を、他の側脂材料に比べ低い温度で加熱処理することにより得ることが出来る。

との結果、短絡の原因となるアルミニウム 基板 で発生するヒロックを抑制出来、また熱処理に必 受な時間を短離出来る利点を生む。

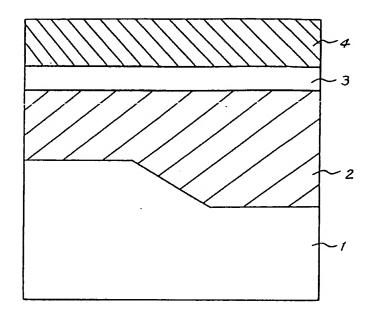
4 図面の簡単な説明

第/図は三層レジストの構成を示す断面図、第 2図は各樹脂の分光等性を示す図である。第3図 は加熱に伴うノボラック樹脂の構造変化。

代 理 人

日本電信電話株式会社研究開発本部的

弁理士 净 井 敬



第1回

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

62-159143

(43)Date of publication of application: 15.07.1987

(51)Int.CI.

G03C 1/76 GO3F 7/00

H01L 21/30

(21)Application number: 60-297264 30.12.1985

(22)Date of filing:

(71)Applicant: HITACHI CHEM CO LTD

(72)Inventor: KOIBUCHI SHIGERU

ISOBE ASAO

(54) COMPOSITION FOR LOWER LAYER MATERIAL OF RESIST

PURPOSE: To obtain a material for the lower layer material of the resist capable of forming a polymer film good in absorptivity to exposure light and light transmittance in the wavelength region near 515nm necessary for matching a mask by using as a main component a novolak resin obtained by condensing cresol alone or in combination with phenol.

CONSTITUTION: The photoresist composition for the lower layer material of the resist contains as the main component the novolak resin obtained by condensing cresol or cresol and phenol, and this resin needs to be able to be formed into a film after removal of a solvent, and it has, preferably, a number average molecular weight of ≥1,000. The surface of a substrate made of silicon, aluminum, quartz, glass, or the like is coated with said resin in a state of being dissolved in a solvent, and heated to a temperature of 200W250° C, thus permitting the obtained polymer film to well absorb the exposure light of 436nm, 405nm, and 365nm wavelengths, and the selectively transmit the light near 515nm wavelength, and consequently, to be adequate for the lower layer material of the resist in the semiconductor manufacturing industry.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



① 特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭62 - 159143

@Int_Cl.4 G 03 C 1/76 G 03 F 7/00 H OI L

21/30

識別記号 302

厅内整理番号

49公開 昭和62年(1987)7月15日

7267 - 2H-7124-2H

Z = 7376 - 5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4百)

49発明の名称

レジストの下層材料用組成物

②特 願 昭60-297264

滋

29出 願 昭60(1985)12月30日

⑫発 眀 者 鲤 渕 日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工

②発 明 部

麻 郎 日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工

場内

①出 顖 日立化成工業株式会社 人

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

砂代 理・人 弁理士 若林 邦彦

1. 発明の名称

レジストの下層材料用組成物

2. 特許請求の範囲

(1) クレゾールノボラック樹脂またはフェノー ルとクレゾールとの共縮合ノポラック樹脂を主成 分とするレジストの下層材料用組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、選択的な光透過率を有するレジスト の下層材料用組成物に関する。

(従来の技術)

選択的な光透過率となるポリマ膜は、半導体型 造工程において多盾レジストの下層材料として使 用されている。この下層材料は、1μmまたはそ れ以下のパターンを形成する場合に、露光光を吸 収し、該露光光がレジスト膜を通過する際に生ず る基板表面からの反射光や散乱光またはレジスト 膜内での光の干渉効果を防止し、精度のよいパタ - ン形成に寄与する。

ところで下層材料として備えなければならない 特性としては、上記の露光光の吸収の他に基板と のマスク合わせのために、マスク合わせ波長に対 する透過率が高いことが必要である。

従来、このようなポリマ膜の材料としては、芳 香族アジド化合物とフェノール樹脂などのポリマ とからなる材料が使用されており、市販品として は例えば日立化成工業関型RG-3900B等が ある.

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上記のポリマ膜は、露光光は十 分に吸収するが、マスク合わせ波長が546nm (いわゆるe線) よりも長波長の場合は膜厚2 µ mにおいて光透過率が50%以上と十分透過する が、515 nm付近の波長ではそれが30%以下 となってしまい、十分に光を透過しないという欠 点があった。

本発明の目的は、この欠点を改善し、露光光に 対する吸収性がよく、かつマスク合わせに必要な 515 nm付近の光透過率の良好なポリマ膜を与 えるレジストの下層材料用組成物を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、クレゾールノボラック樹脂またはフェノールとクレゾールとの共縮合ノボラック樹脂を主成分とするレジストの下層材料用組成物に関する。

本発明においては、クレゾールノボラック樹脂ラックは、クレゾールとの共協品として、クレゾールとの市販のようには、クレゾールとの市販品として、クレゾールとの市販品として、クレゾールとの市販品として、クレゾールとの市販品として、クレゾールとの市販品として、のでは、群栄化学工業の場合では、アンドーとのは、群栄化学工業の場合では、アンドーとのでは、アンボールをでは、アンボールをでは、アンボールをでは、アンボールをでは、アンボールをでは、アンボールをでは、アンボールをでは、アンボールをでは、アンボールをでは、アンドールとのでは、アンボールをでは、アンボールをでは、アンボールをでは、アンボールをでは、アンボールをでは、アンボールをでは、アンボールをでは、アンボールをでは、アンボールをでは、アンボールをでは、アンボールをでは、アンボールをでは、アンボールとのでは、アンドールとのでは、アンボールとのでは、アンボールをでは、アンボールとのでは、アンボールとのでは、アンボールとのでは、アンボールとのでは、アンボールとのでは、アンボールとのでは、アンボールとのでは、アンボールとのでは、アンボールとのでは、アンボールとのでは、アンボールとのでは、アンボールとのでは、アンボールとのでは、アンボールとのでは、アンボールとのでは、アンボールとのでは、アンボールとのでは、アンボールをではないれるでは、アンボールをではないれるではないのではないのではないれるではないれるではないれるではないのではないのではないれるではないのではないのでは

た本発明のレジストの下層材料用組成物は溶剤を 含んでもよい。

本発明になる組成物は、溶剤に溶解した状態でシリコン、アルミ、石英、ガラス等の基板との態度用する溶剤としてませい、メチルエチルケトン、メチルエチルケトン、シクロへキサノン等のケアセンスネートで、メチルセロソルブアセテート等のセロソルブアセテート等のをイソアをデートで、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアルで、メタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、香酸イソアルで、カロパノール等のアルコール系溶剤などがあれる。

本発明の組成物は、その目的に応じて副次的な成分を含有していてもよい。これらの例としては、例えば貯蔵安定性を図るための熱重合防止剤、基板からのハレーションを防止するためのハレーション防止剤、基板との密着性を向上させるための、密着性向上剤、盤膜面の平滑性をあたえる界面活

性剤等が挙げられる。

本発明になる組成物を塗布する方法としては、 スピンナーを用いた回転塗布、浸漬、噴霧、印刷 などの手段が用いられる。

基板に篦布された組成物は、200~250℃に加熱され、ポリマ膜が形成される。加熱温度が200℃未満の場合には、得られるポリマ膜は515mm以上の光を十分に透過でき、マスク合わせが可能であるが、路光として縮小投影路光としてが過じた用いられる436mm、405mmの光は50%以上が透過してを越える場合は、436mm以下の光は十分に吸収するが、515mmの光も吸収し、十分な光透過が望めないので好ましくない。

加熱の方法としては、赤外線ベーク炉、ホット プレートに乗せる方法、加熱ベーク炉などの手段 が用いられる。

加熱時間は、レジストの下層材料用組成物がそ の温度に到達すればよく、加熱の方法によっても 異なるが、通常1~60分でよい。

このように製造されたポリマ膜には、さらに副次的な処理を施してもよく、たとえば多層レジストのために上層にレジストを形成することができる。

(実施例)

実施例1

群栄化学工業研製 クレゾールノボラック樹脂 PSF-2803 27.4gをシクロヘキサノン 72.6gに溶解し、0.2μmのフィルタを使用してポリマ溶液を得た。

次いでこの溶液を石英基板上に1600rpmで30秒間回転塗布し、ヤマト科学製 クリーンオーブン型番 DT-41で230でで20分間ベークし、2μmの厚さの塗膜を得た。

得られた基板上のポリマ膜を個日立製作所製スペクトロホトメータ200-20形を用い、紫外線透過率を測定した。結果を曲線Aとして第1図に示す。

このポリマ膜は、436nmの透過率が14%

と小さく、露光光の吸収性が良好であり、515 nmの透過率は51%と十分な透過率を与えるこ とが示される。

比較例1

実施例1に用いたポリマ溶液に芳香族アジド化合物として1-(4-アジドベンジリデン)-3
(4-アジドーαヒドロキシベンジル)インデン
(下記構造式(1)参照)5.4gを加えて溶解し、
0.2μmのフィルタを使用してポリマ溶液を得た。
次いで実施例1と同一条件で2μmの塗膜を得、
同一のスペクトロホトメータで紫外線透過率を測定した。結果を第1図に曲線Bとして示す。

本比較例の材料は、436nmの透過率が2% と非常に小さく、吸収性に優れてはいるものの、

1表に示すが、良好な透過率を示すことがわかった。

実施例7

実施例1で作製したポリマを使用し、ベーク温度を250℃とし、他は実施例1と同一条件のもとで紫外線透過率を測定した。結果を第1妻に示すが、良好な透過率を示すことかわかった。

比較例 2

実施例1では作製したポリマ溶液を使用し、ベーク温度を170℃とし、他は実施例1と同一条件のもとで、紫外線透過率を測定した。第1表から436nmの透過率が85%となり、不十分な結果となった。

比較例3

実施例1で作製したポリマ溶液を使用し、ベーク温度を300℃とし、他は実施例1と同一条件のもとで紫外線透過率を測定した。第1要から515 nmの透過率が10%となり、不十分な結果となった。

以下氽白

5 1 5 n m の透過率が 2 7 % と小さく、透明性に 不十分なことがわかった。

実施例2

群栄科学工業時製 クレゾールノボラック樹脂 RSF~2807を使用し、実施例1と同一の配合でポリマ溶液を得、石英基板上に2000r pmで30秒間回転塗布し、230℃で20分間ベークし、2μの塗膜を得た。

実施例 1 で用いたスペクトロホトメータで透過 率を測定したところ、 5 1 5 n m、 4 3 6 n m は それぞれ 4 0 %、 8 %であった。

実施例3~5

樹脂の程類および溶剤をエチルセロソルブアセテート70gに変える他は実施例1と同様にして(1) 強膜を得、透過率を測定した。結果を第1表にまとめて示した。

実施例6

実施例1で作製したポリマ溶液を使用し、ベーク温度を200℃とし、他は実施例1と同一の条件のもとで、紫外線透過率を測定した。結果を第

第 1 表

番号	祖 脂	溶媒	ベ・ク 温度		
		*	2	436 nm	515 nm
実施例1	群栄化学工業時製 PSF 2 8 0 3 2 7.4 g	シクロヘキサノン 72.6g	2 3 0	1 4	5 1
比較例1	同上樹脂に芳香族アジド 化合物を5.4g 加える	同上	同上	2	27
実施例 2	群栄化学工業開製 PSF 2 8 0 7 2 7.4 g	· 同上	同上	8	40
~ 3	群栄化学工業開製 PSF 2 8 0 8 3 0 g	エチルセロソルブ アセテート 70 8	同上	9	4 1
~ 4	住友ベークライト工業御製 PR-51530 30 g	同上	同上	8	4 0
7 5	住友ベークライト工業時製 PR-51767 30 g	同上	同上	8	4 1
~ 6	実施例1に同じ	実施例1に同じ	200	3 3	6 8
<i>~</i> 7	同上	同上	250	5	3 2
比較例2	同上	同上	170	8 5	9 0
3	同上	同上	300	0.6	8

(発明の効果)

本発明になるレジストの下層材料用組成物より得られるポリマ膜は、波長436nm、405nm、365nmの露光波長をよく吸収し、一方、波長515nm付近の波長を選択的に透過するので、半導体工業におけるレジストの下層材料として好適である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例および比較例で得たポリマ膜の 紫外線透過率を示す特性図である。

代理人 弁理士 若 林 邦 方



